

Heat hardenable coating composition, precondensates contained therein, and their use

Patent number: EP0140357
Publication date: 1985-05-08
Inventor: HEINRICH SIEGFRIED; HEITZMANN RUDOLF DR DIPL-CHEM; STOLZENBACH HEINRICH DR DIPL-C
Applicant: HERBERTS & CO GMBH (DE)
Classification:
- **International:** C09D3/49
- **European:** C08G63/20; C09D167/00
Application number: EP19840112970 19841027
Priority number(s): DE19833339424 19831029

AE

Also published

EP0140357 (A3)
DE3339424 (A1)
EP0140357 (B2)
EP0140357 (B1)

Cited document

FR1574971
US3925278
FR1533897
US4154912
DE2417587

Abstract of EP0140357

1. Heat-curable coating composition containing as binder (A) film-forming hydroxyl group-containing compounds having a hydroxyl functionality of at least 3 and an average molecular weight of 500 to 90,000, and (B) crosslinking organic compounds reacted with it to give precondensates present in dissolved form in the coating composition, and organic solvents, additives and optional pigments and/or fillers, characterised in that the crosslinking organic compounds (B) are reaction products of aldehydes, having a molecular weight of 500 at the most, and monoalcohols and optionally polyalcohols, and have on average 2 to 10 alkoxy end groups and an average molecular weight of 75 to 5,000.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

AE

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 140 357

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **84112970.3**

(51) Int. Cl.⁴: **C 09 D 3/49**

(22) Anmeldetag: **27.10.84**

(30) Priorität: **29.10.83 DE 3339424**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.85 Patentblatt 85/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung**
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2(DE)

(72) Erfinder: **Heinrich, Siegfried**
Augustastrasse 84
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: **Heltzmann, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.**
Waldstrasse 7
D-7803 Gundelfingen(DE)

(72) Erfinder: **Stolzenbach, Heinrich, Dr. Dipl.-Chem.**
Kottsiepen 73
D-5600 Wuppertal 21(DE)

(74) Vertreter: **Türk, Dietmar, Dr. rer. nat. et al,**
Redies, Redies, Türk & Gille Patentanwälte
Brucknerstrasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) **Wärmehärtbare Beschichtungsmasse, darin enthaltene Prekondensate und deren Verwendung.**

(57) Wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als Bindemittel (A) filmbildende-hydroxygruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90000 und damit vermischte oder zu Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Verbindungen, erhalten durch Umsetzung von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen, die im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und ein mittleres Molekulargewicht von 75 bis 5000 aufweisen. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Aldehyden und Alkoholen sowie die Verwendung der Beschichtungsmasse und der Umsetzungsprodukte zur Herstellung von Lacküberzügen.

EP 0 140 357 A2

1
Anmelder: HERBERTS Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
5 Christbusch 25, 5600 Wuppertal 2

Wärmehärtbare Beschichtungsmasse, darin enthaltene Pre-
kondensate und deren Verwendung

10 Die Erfindung betrifft eine wärmehärtbare Beschichtungs-
masse enthaltend als Bindemittel (A) filmbildende hydroxyl-
gruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktiona-
15 lität von mindestens 3 und einem mittleren Molekularge-
wicht von 500 bis 90000 und damit vermischte oder zu in
der Beschichtungsmasse in gelöster Form vorliegenden Pre-
kondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Ver-
bindungen sowie organische Lösemittel, Additive und ge-
gebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe.

20 Derartige Beschichtungsmassen mit verschiedenen Vernet-
zungsmitteln sind bekannt. Als Vernetzungsmittel werden
nach dem Stand der Technik eingesetzt Phenolharze, Amin-
harze oder Polyisocyanate. Obwohl derartige Beschichtungs-
25 massen in großem Umfang technisch eingesetzt werden, be-
sitzen sie schwerwiegende Nachteile. Phenolharze sind zwar
billig und ergeben Beschichtungen mit hoher Chemikalien-
beständigkeit, sind aber aus arbeitshygienischen
Gründen problematisch wegen der unerwünschten
30 Formaldehyd-Abspaltung. Die Beschichtungen sind wenig
witterungsbeständig und dann, wenn sie durch geeignete
Auswahl der Komponenten eine hohe Härte besitzen, wenig
elastisch.

- 1 Im wesentlichen das gleiche gilt für Beschichtungsmassen
enthaltend Aminharze als Vernetzungskomponente, wobei
deren Vorteil jedoch nicht in der Chemikalienbeständig-
keit, sondern in der Witterungsbeständigkeit liegt. Die
5 genannten Aminharze sind Prekondensate aus Melamin oder
Harnstoff mit Formaldehyd und Alkoholen.

- Die oben erwähnten Phenolharze und Aminharze enthalten
im allgemeinen freien Formaldehyd, welcher bei üblicher
10 Verarbeitung der diese enthaltende Beschichtungsmittel zu
arbeitshygienischen Problemen führen kann (Einatmen von
Spritznebeln, Hautkontakt usw.). Daneben enthalten diese
Harze auch erhebliche Anteile chemisch gebundenen Form-
aldehyds, welcher bei erhöhter Temperatur, z.B. beim Ein-
15 brennvorgang, leicht abspaltbar ist und in die Luft ge-
langt. Die Toxizität des Formaldehyds bei
der Verwendung solcher Beschichtungsmassen ist in vielen
Veröffentlichungen beschrieben, und es besteht ein außer-
ordentliches Bedürfnis, Beschichtungsmassen zu finden, die
20 diese Nachteile nicht aufweisen.

- In großem Umfang eingesetzt werden auch Beschichtungs-
massen aus hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen und Poly-
isocyanaten als Vernetzern. Diese besitzen hohe Witterungs-
25 beständigkeit und gute Elastizität bei hoher Härte. Ihr
Nachteil liegt darin, daß die Polyisocyanate relativ
schwer zugänglich und deshalb teuer sind. Die Polyiso-
cyanat-Komponente verursacht ebenfalls arbeitshygienische
Probleme, da eine Gefahr der Sensibilisierung der Personen
30 besteht, insbesondere durch Inhalation von Isocyanaten in
Form von Aerosolen (z.B. bei der Spritzapplikation). Auch
dies ist auf dem Lackgebiet bekannt. Wenn blockierte Poly-
isocyanate eingesetzt werden, treten beim Einbrennvorgang
hohe Abspaltverluste ein.

1 Eine andere Gruppe von großtechnisch eingesetzten Beschichtungsmassen sind Epoxidharze, die mit Aminen oder Säureanhydriden vernetzt werden. Epoxidharze können aufgrund der Herstellungsmethode geringe Mengen Epichlorhydrin enthalten, welches stark toxisch ist (LD_{50} bei der Ratte oral : 50 mg/kg). Ferner kann der Umgang mit Epoxidverbindungen zu Sensibilisierungen der damit arbeitenden Personen führen. Ferner wird in Nature, London, 276, 391 (1978) die mutagene Wirkung aromatischer Epoxidharze im Ames-Test beschrieben.

Amine wirken stark schleimhautreizend, sind meist sehr geruchsintensiv und somit arbeitshygienisch problematisch. Auch sie können sensibilisierend wirken. Die als Vernetzer ebenfalls verwendeten Säureanhydride, z.B. Pyromellithsäuredianhydrid, wirken ebenfalls sensibilisierend und stark schleimhautreizend.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabenstellung zugrunde wärmehärtbare Beschichtungsmassen und darin enthaltene Bindemittel zu finden, die aus arbeitshygienischen Gründen weniger bedenklich sind, jedoch Überzüge ergeben, deren Eigenschaften mit denjenigen vergleichbar sind, die mit den bekannten Beschichtungsmassen erhalten werden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß diese Aufgabenstellung dadurch gelöst werden kann, daß als Komponente für ~~die Bindemittel bestimmte Umsetzungsprodukte von Aldehyden mit Alkoholen eingesetzt werden.~~

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß eine wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als Bindemittel (A) filmbildende hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90000 und damit vermischte oder zu in der Beschichtungsmasse in gelöster Form vor-

- 1 liegenden Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Verbindungen sowie organische Lösemittel, Additive und gegebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die (B)
- 5 vernetzenden organischen Verbindungen Umsetzungsprodukte sind von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und die ein mittleres Molekulargewicht von 75 bis 5000 aufweisen.

10

- Das Verfahren zur Herstellung von filmbildenden in organischen Lösungsmitteln löslichen Prekondensaten aus (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem
- 15 mittleren Molekulargewicht von 500 bis 9000 und (B) vernetzenden organischen Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß die (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit vernetzenden Umsetzungsprodukten aus Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500
- 20 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und einem mittleren Molekulargewicht von 75 bis 5000 als Komponente (B) in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 100 bis 200°C in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt werden.

25

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der oben definierten wärmehärtbaren Beschichtungsmasse und der gemäß dem obigen Verfahren erhaltenen Prekondensate zur Herstellung von Lacküberzügen.

30

- Als filmbildende hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90000, d.h. als Komponente (A), werden gemäß der Erfindung bekannte derartige Verbindungen eingesetzt, wie sie auch zur Herstellung anderer bekannter Beschichtungsmassen verwendet werden.

35

0140357

- 1 Als hydroxylgruppenhaltige Verbindungen kommen neben
den Polymerisatharzen wie Polyacrylatharzen auch Poly-
kondensationsharze wie Polyester, Alkydharze, usw.
und Polyadditionsharze wie Polyurethanharze in
5 Betracht.

Als Polymerisatharze kommen im wesentlichen Polyacrylat-
harze mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 90000 zur
Anwendung, welche bereits in zahlreichen Patentschriften
10 wie DE-A-15 95 243, DE-A-20 54 231, DE-A-20 21 178,
DE-A-26 03 259 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei
um Polymerisate von Acrylmonomeren wie (Meth-)Acrylsäure,
Methyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Styrol,
Vinylverbindungen, wie sie auch im Wagner/Sarx, Lack-
15 kunstharze, 5. Auflage, Viertes Kapitel, Seite 229-238
beschrieben sind.

Als Polykondensationsharze kommen z. B. Polyester-
und Alkydharze in Betracht. Polyesterharze sind
20 Umsetzungsprodukte von aliphatischen, cyclo-
aliphatischen und/oder aromatischen Mono- und/oder Poly-
carbonsäuren mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen
Mono- und/oder Polyolen. Besonders bevorzugt sind Poly-
ester bzw. Alkydharze mit einem Molekulargewicht von 500
25 bis 5000, welche als Carbonsäurekomponente Verbindungen
wie Adipinsäure, Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure,
Maleinsäure, Fumarsäure, o-, m-, p-Phthalsäure, Sebacin-
säure, Tetrahydro-, Hexahydro-Phthalsäure, Trimellith-
säure sowie aliphatische gesättigte und/oder ungesättigte
30 Monocarbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von 6 bis 20
und als Alkoholkomponente Verbindungen wie Ethylenglykol,
Propylenglykol, Glyzerin, Pentaerythrit, Neopentylglykol,
Trimethylolpropan, Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopen-
tylglykolester, Diethylenglykol, Dipropylenglykol ent-
35 halten. Solche Polyester bzw. Alkydharze sind z.B. be-
schrieben in Houben-Weyl, Makromolekulare Stoffe II,

- 1 Band 14/2, Seite 4-42 und in Ullmann, "Encyclopädie
der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 19, Seite
61-86. Vorzugsweise kommen Polyester bzw. Alkydharze
in Betracht, welche ein rechnerisches mittleres Mole-
5 kulargewicht von 700 bis 4000 besitzen.

- Als Polyadditionsharze, zweckmäßig mit einem Mole-
kulargewicht von 500 bis 5000, werden solche verwen-
det, welche aus hydroxylgruppenhaltigen Polyethern,
10 insbesondere Polypropylenglykolen, und/oder Polyolen
mit di- und/oder trifunktionellen Isocyanatharzen
durch eine Polyadditionsreaktion hergestellt werden,
wobei als H-active Substanz auch geringe Mengen von
primären oder sekundären Aminen verwendet werden können
15 und die entstehenden Reaktionsprodukte wiederum Hydro-
xylgruppen tragen. Besonders bevorzugt werden solche
Polyadditionsharze verwendet, welche eine Hydroxyl-
zahl von 50 bis 500 aufweisen.

- 20 Ferner können auch hydroxylgruppenhaltige Polyether,
zweckmäßig mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000,
abgeleitet z. B. von Ethylenglykol, Propandiol-1,2,
Butandiol-1,4 zur Herstellung der filmbildenden, ver-
netzenden, organischen Verbindungen verwendet werden.

- 25 —
Die gemäß der Erfindung als Komponente (B) einge-
setzten Umsetzungsprodukte von Aldehyden mit Alkoholen
sind ebenfalls bekannt, wurden aber bisher für diesen
Zweck nicht eingesetzt.

30

0140357

- 1 Als Aldehyde kommen sowohl aromatische als auch ali-
phatische Aldehyde zur Anwendung mit vorzugsweise ein
oder zwei Aldehydgruppen pro Molekül. Beispiele hierfür
sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, n-
5 Butyraldehyd, i-Butyraldehyd, n-Valeraldehyd, 2-Methyl-
butynal, i-Valeraldehyd, 2-Methylpentanal, Glutardi-
aldehyd, p-Tolylaldehyd, 2-Phenylpropanal, Malonaldehyd,
Methoxyacetaldehyd, Crotonaldehyd, Acrolein. Bevorzugt
sind Malonaldehyd, Methoxyacetaldehyd, n-Butyraldehyd,
10 Crotonaldehyd und Glutardialdehyd.

- Als Alkohole kommen vorzugsweise einwertige Alkohole zur
Anwendung, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propa-
nol, n-Butanol, i-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol.
15 Bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

- Gegebenenfalls können auch mehrwertige Alkohole für die
Umsetzung mit Aldehyden zur Anwendung kommen, z.B.
Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Hexandiol-1,6, Butandiol-
20 1,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin.

- Die oben beschriebenen Umsetzungsprodukte aus Aldehyden
und Alkoholen werden mit hydroxylgruppenhaltigen Ver-
bindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 90000
25 zur Herstellung der erfindungsgemäßen filmbildenden, ver-
netzenden, organischen Verbindungen gemischt oder soweit
~~umgesetzt, daß noch in organischen Lösungsmitteln lös-~~
liche polymere Verbindungen entstehen. Dabei werden solche
hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen verwendet, welche
30 pro Molekül mindestens 3 Hydroxylgruppen tragen.

- Das Mengenverhältnis zwischen hydroxylgruppenhaltigen
Verbindungen und den Umsetzungsprodukten von Aldehyden
mit Alkoholen ist bevorzugt so zu wählen, daß auf ein
35 Äquivalent Hydroxylgruppen mindestens 0.7 Äquivalente
und höchstens 1.5 Äquivalente Alkoxyendgruppen fallen.

1 Besonders bevorzugt sind 0.8 bis 1.4 Äquivalente Alkoxy-
endgruppen des Umsetzungsproduktes von Aldehyden mit
Alkoholen pro Äquivalent Hydroxylgruppen der hydroxyl-
gruppenhaltigen Verbindungen.

5

Als organische Lösemittel werden übliche Lacklösemittel,
zweckmäßig aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol,
Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen), Glykolester
wie Ethylglykolacetat, Alkohole wie Isopropanol, n-

10 Butanol, Ether wie Ethylenglykoldimethylether oder andere
organische Lösemittel eingesetzt, welche die filmbilden-
den, vernetzenden, organischen Verbindungen zu lösen ver-
mögen, wobei auch Lösemittelgemische verwendet werden
können.

15

Die Beschichtungsmasse gemäß der Erfindung enthält auf
100 Gew.-Teile Bindemittel etwa 10 bis 50 Gew.-Teile
Lösemittel, vorzugsweise etwa 15 bis 40 Gew.-Teile Löse-
mittel.

20

Außerdem enthält die Beschichtungsmasse die üblichen
Additive wie Siliconöle oder niedermolekulare Acrylpoly-
mere (Verlaufsmittel), gegebenenfalls Pigmentbenetzungs-
mittel (z.B. Sojalecitin), Weichmacher z.B. Palatinol C

25

(eingetragenes Warenzeichen), Epoxidharze, UV-Absorber,
gegebenenfalls Füllstoffe z.B. Schwerspat, Kaolin, Talkum,
gegebenenfalls Thixotropierungsmittel wie Aerosil, Bentone
(beide eingetragene Warenzeichen), und Katalysatoren wie
p-Toluolsulfonsäure.

30

Herstellung eines Polyesters als hydroxylgruppenhaltige
Verbindung:

536 g Trimethylolpropan werden mit 296 g Phthalsäurean-
35 hydrid und 146 g Adipinsäure in einem Vierhalskolben mit
Kolonne, Abscheider, Kühler, Rührer und Inertgasleitung

- 1 vermengt, etwa 50 ml Xylol als Schleppmittel zugegeben und zunächst auf 150°C aufgeheizt. Danach wird so lange unter Erhöhung der Temperatur (bis 210°C) Wasser ausgekreist, bis die Säurezahl (SZ) des entstehenden Harzes
- 5 unter 2 mg KOH/g gefallen ist. Das entstehende Harz wird abgekühlt und mit Ethylglykolacetat auf 60% verdünnt. Errechnetes Molekulargewicht bei SZ2 ist 878, Hydroxylfunktionalität 5.8.

Herstellungsbeispiel 2

10. Herstellung eines Alkydharzes.

Im wesentlichen unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie im Herstellungsbeispiel 1 beschrieben, werden folgende Komponenten miteinander umgesetzt:

- 15 590 g Trimethylolpropan
340 g Phthalsäureanhydrid
169 g Adipinsäure
111 g Isononansäure
50 g Xylol
- 20 Errechnetes Molekulargewicht bei SZ2 ist 1128, Hydroxylfunktionalität 5.7.

Herstellungsbeispiel 3

Herstellung eines Acrylatharzes:

- 25 In einen Rundkolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Rührer, Inertgasleitung werden 47 g Ethylglykolacetat gegeben und zum Sieden erhitzt. Danach werden kontinuierlich innerhalb 4 h unter Beibehalten einer Temperatur von 153-156°C eine Mischung von
- 30 24,8 g Hydroxyethylmethacrylat
12,3 g Butandiolacrylat
3,0 g Methylmethacrylat
0,8 g Acrylsäure
- 35 6,2 g Vinyltoluol
2,3 g tert.-Butylperbenzoat
0,6 g Ditertiärbutylperoxid

- 1 zugegeben. Danach wird mit 3 g Ethylglykolacetat nach-
gespült und etwa 4 h bei 150-154°C nachpolymerisiert.
Durch Abdestillieren von Lösungsmittel wird die Harz-
konzentration auf 60 % eingestellt.

5

Beispiel 1

- 1000 g der Polyesterharzlösung von Herstellungsbeispiel 1
werden mit 0.17 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und in
10. einem Rundkolben, der mit Kolonne, Rührer, Inertgasein-
leitung und Abscheider versehen ist, 30 min. auf 60°C
erwärmt. Danach werden 139.3 g Tetramethoxypropan und
33.7 g Trimethoxyethan zugegeben, und es wird langsam
auf 100°C erhitzt. Nachdem 25 % der theoretischen Metha-
15 nolmenge abgeschieden sind, werden unter Kühlen 0.22 g
Triethylamin zugegeben. Man erhält eine klare Harzlösung
mit einer Viskosität von etwa 1300 mPas und einem Gehalt
an nichtflüchtigen Anteilen von 65 Gew.-%.
- 20 Zur Herstellung eines Lackes wird dieses Bindemittel mit
den in der Tabelle 1 genannten Komponenten in üblicher
Weise verarbeitet. Dabei wurde die Dispergierung bei
Temperaturen von maximal 60°C mit den Bestandteilen 1 bis
7 durchgeführt und das Material anschließend mit den Be-
25 standteilen 8 und 9 vermischt. Danach wurde mit einem
Lösungsmittelgemisch, bestehend aus gleichen Gewichts-
teilen Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen), Ethyl-
glykolacetat und Butylglykolacetat auf eine Auslaufvisko-
sität im AK 4-Becher bei 23°C von 80 s eingestellt, 9
30 Gew.-% n-Butanol, bezogen auf 100%iges Bindemittel, zu-
gegeben und weiter mit dem oben beschriebenen Lösungs-
mittelgemisch auf AK 4-Viskosität (23°C) von 30 s einge-
stellt. Das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Pigment
ist bei allen Lacken 1:1.

- 1 Zur Bestimmung der lacktechnischen Eigenschaften wurden
die Lacke auf phosphatierte, elektrotauchlackierte Prüf-
bleche appliziert (kann z.B. durch Spritzen, Rakeln,
Gießen oder Tauchen geschehen) und während 25 Minuten bei
5 140°C in einem Umluftofen gehärtet. Die Prüfergebnisse
sind in Tabelle 2 aufgeführt.

- Für die Bestimmung der MEK (Methylethylketon)-Beständig-
keit wurden die Lacke auf 2 mm dicke Glasplatten in der
10 Weise appliziert und während 25 min. bei 140°C getrocknet,
daß eine Trockenfilmdicke von 30 µm erreicht wurde. Die
beschichteten Platten wurden während 5 min. in ein auf
22°C temperiertes MEK-Bad getaucht und sofort nach dem
Herausnehmen und Abdunsten des Lösungsmittels bezüglich
15 Blasengröße und -häufigkeit beurteilt.

- Die Wasserlagerung wurde in der Weise durchgeführt, daß
die beschichteten Prüfbleche während 16 h in 80°C-warmem,
deionisiertem Wasser gelagert und 1 h nach Entnahme aus
20 dem Wasserbad beurteilt wurden.

- Die Lacke des Beispiels 2 und des Vergleichsbeispiels
wurden auf Lagerstabilität geprüft, wobei die Lagertempe-
ratur 23°C betrug und während 10 Wochen die Auslaufvis-
25 kosität AK 4 (23°C) gemessen wurde. Die Ergebnisse sind
in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 2

- 30 Das gemäß Herstellungsbeispiel 2 erhaltene Harz wird noch
im Kolben unter Kühlen mit 638 g Ethylglykolacetat verdünnt.
Darin werden 0.24 g p-Toluolsulfonsäure bei 60°C während
30 min. gelöst. Dann werden 197 g Tetramethoxypropan und
48 g Trimethoxyethan zugegeben und auf maximal 103°C er-
35 hitzt. Wenn die Lösung 5000 mPas (bei 25°C) erreicht hat,
wird auf Raumtemperatur gekühlt. Danach werden 0.31 g

- 1 Triethylamin zugegeben. Die Lösung hat einen Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen von 65 Gew.-%.

- Die Herstellung und Applikation des Lackes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt.

Beispiel 3

- 10 Das gemäß Herstellungsbeispiel 3 erhaltene Acrylatharz wird wie im Beispiel 1 beschrieben zu einem Prekondensat gemäß der Erfindung umgesetzt, wobei die folgenden Produkte und Mengen eingesetzt werden:

- 15 1000 g Acrylatharz von Herstellungsbeispiel 3
97.2 g Tetramethoxypropan
23.6 g Trimethoxyethan
0.25 g p-Toluolsulfonsäure
0.16 g Triethylamin

20

Die Reaktion wird bei 137-140°C durchgeführt, und es wird so lange kondensiert, bis 25 % der theoretischen Methanolmenge abgeschieden worden sind. Der Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen in der Lösung beträgt 63,6 Gew.-%.

T a b e l l e 1

Lackbestandteile	Bestand- teil Nr.	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel
Bindemittel von Beispiel 1	1	43.54 g	-	-	-
Bindemittel von. Beispiel 2	2	-	43.54 g	-	-
Bindemittel von Beispiel 3	3	-	-	44.50 g	-
Desmophen RD 181 (75%ig in Xylol)	4	-	-	-	26.44 g
Titandioxid RL 68 (Rhône Poulenc)	5	28.30 g	28.30 g	28.30 g	28.30 g
Siliconöl AR 200 (Wacker) (1%ig in Xylol)	6	0.20 g	0.20 g	0.20 g	0.20 g
Additol XL 460 (Hoechst)	7	2.13 g	2.13 g	2.13 g	2.13 g
Nacure 155 (King Ind.)	8	0.65 g	0.65 g	0.65 g	-
Luwipal 012 (BASF) (62%ig)	9	-	-	-	13.71 g

01408

Anmerkung: Desmophen, Additol, Nacure und Luwipal sind eingetragene Warenzeichen. Desmophen RD 181 ist ein handelsüblicher hydroxylgruppenhaltiger Polyester. Siliconöl und Additol sind Verlaufsmitel. Nacure ist ein Katalysator auf Basis von aromatischen Sulfonsäuren. Luwipal ist ein Melaminharz.

Tabelle 2

Prüfmethode/ Kennwerte	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel
Viskosität (AK 4/23°C) bei Applikation	30 s	30 s	30 s	30 s
Einbrennbedingung	25min/140°C	25min/140°C	25min/140°C	25min/140°C
Pendelhärte (König) bei 30 µm Trockenfilmdicke	195 sec	190 sec	112 sec	121 sec
Tiefung (Erichsen) bei 30 µm Trockenfilmdicke	8.5 mm	9.0 mm	8.7 mm	3.7 mm
MEK-Beständigkeit (5min/ 22°C)				
Blasenmenge*	1	1	1	1
Blasengröße*	1	1	1	1
Wasserlagerung (16h 80°C)				
Blasenmenge*	2	2	2	2
Blasengröße*	1	1	1	1

*Bewertung nach DIN 53230

Tabelle 3

Lagerzeit in Wochen	Viskosität AK 4 (23°C)	
	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel
0	30	30
1	35	37
3	44	47
5	48	52
10	56	60

5 Patentansprüche

1. Wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als Bindemittel (A) filmbildene hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von
10 mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90000 und damit vermischt oder zu in der Beschichtungsmasse in gelöster Form vorliegenden Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Verbindungen sowie organische Lösemittel, Additive
15 und gegebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die (B) vernetzenden organischen Verbindungen Umsetzungsprodukte sind von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gege-
20 benenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und ein mittleres Molekulargewicht von 75 bis 5000 aufweisen.
2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß die Komponente (B) Umsetzungsprodukte sind von Malonaldehyd, Methoxyacetaldehyd, n-Butylaldehyd und/oder Crotonaldehyd mit Methanol und/oder Ethanol.
3. Beschichtungsmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
30 zeichnet, daß die Komponente (B) Tetramethoxypropan und/oder Trimethoxyethan ist.
4. Beschichtungsmasse nach einem oder mehreren der An-
35 sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein Äquivalent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.7 bis 1.5 Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente (B) entfallen.

- 1 5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein Äquivalent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.8 bis 1.4 Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente (B) entfallen.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung von filmbildenden in organischen Lösungsmitteln löslichen Prekondensaten aus (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 10 500 bis 90000 und (B) vernetzenden organischen Verbindungen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die (A) filmbildenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen mit vernetzenden Umsetzungsprodukten aus Aldehyden mit einem Molekulargewicht 15 von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen und im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und einem mittleren Molekulargewicht von 75 bis 5000 als Komponente (B) in organischen Lösungsmitteln bei 20 Temperaturen von 100 bis 200°C in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt werden.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) das Umsetzungsprodukt von Malonaldehyd, Methoxyacetaldehyd, n-Butylaldehyd und/oder Crotonaldehyd mit Methanol und/oder Ethanol verwendet wird.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) Tetramethoxypropan und/oder Trimethoxyethan verwendet wird.
- 35 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß solche Mengen der Komponente (A) mit der Komponente (B) umgesetzt werden, daß auf ein Äquivalent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.7 bis 1.5 Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente (B) entfallen.

- 1 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
daß solche Mengen der Komponente (A) mit der Kom-
ponente (B) umgesetzt werden, daß auf ein Äquiva-
5 lent Hydroxylgruppen der Komponente (A) 0.8 bis 1.4
Äquivalente Alkoxyendgruppen der Komponente (B)
entfallen.
11. Verwendung der wärmehärtbaren Beschichtungsmasse
nach Anspruch 1 zur Herstellung von Lacküberzügen.
- 10 12. Verwendung des nach Anspruch 6 erhältlichen Prekon-
densats als Bindemittel in wärmehärtbaren Beschich-
tungsmassen zur Herstellung von Lacküberzügen.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 140 357
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **84112970.3**

(51) Int. Cl.⁴: **C 09 D 3/49**

(22) Anmeldetag: **27.10.84**

(30) Priorität: **29.10.83 DE 3339424**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **08.05.85**
Patentblatt 85/19

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **30.12.86 Patentblatt 86/52**

(71) Anmelder: **Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2 (DE)**

(72) Erfinder: **Heinrich, Siegfried, Augustastraße 84, D-5600 Wuppertal 1 (DE)**
Erfinder: **Heitzmann, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem., Waldstraße 7, D-7803 Gundelfingen (DE)**
Erfinder: **Stolzenbach, Heinrich, Dr. Dipl.-Chem., Kottsiepen 73, D-5600 Wuppertal 21 (DE)**

(74) Vertreter: **Türk, Dietmar, Dr. rer. nat. et al, Türk, Gille + Hrabal Patentanwälte Bruckner Strasse 20, D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**

(54) **Wärmehärtbare Beschichtungsmasse, darin enthaltene Prekondensate und deren Verwendung.**

(57) Wärmehärtbare Beschichtungsmasse enthaltend als Bindemittel (A) filmbildende hydroxylgruppenhaltige Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 90 000 und damit vermischte oder zu Prekondensaten umgesetzte (B) vernetzende organische Verbindungen, erhalten durch Umsetzung von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 mit Mono- und gegebenenfalls Polyalkoholen, die im Mittel 2 bis 10 Alkoxyendgruppen und ein mittleres Molekulargewicht von 75 bis 5000 aufweisen. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung der Umsetzungsprodukte aus Aldehyden und Alkoholen sowie die Verwendung der Beschichtungsmasse und der Umsetzungsprodukte zur Herstellung von Lacküberzügen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

140357

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 2970

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-1 574 971 (BASF)		C 09 D 3/49
A	US-A-3 925 278 (K. MURAI et al.)		
A	FR-A-1 533 897 (BASF)		
A	US-A-4 154 912 (W.H. PHILIPP)		
A	DE-A-2 417 587 (CIBA-GEIGY)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D C 08 K C 08 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-09-1986	Prüfer STIENON F.M.E.
<div><div><div>X Y A O P T</div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE von besonderer Bedeutung allein betrachtet von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie technologischer Hintergrund nichtschriftliche Offenbarung Zwischenliteratur der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div></div><div><div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div></div>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.